PAT-NO: JP02004292894A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2004292894 A

TITLE: SILVER CLAY FOR FORMING POROUS SINTERED COMPACT

PUBN-DATE: October 21, 2004

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HIRASAWA, JUICHI	N/A
KATO, NAOKI	N/A
IDO, YASUO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI MATERIALS CORP	N/A

APPL-NO: JP2003087140

APPL-DATE: March 27, 2003

INT-CL (IPC): B22F003/02 , B22F001/00 , C22C001/04

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide silver clay for forming a porous sintered compact with which a lightweight, spongy porous sintered compact having an extremely low density and high porosity can be produced.

SOLUTION: The silver clay for forming a porous sintered compact comprises, by mass, 70 to 95% **silver oxide** powder or **silver oxide**-containing silver powder, 0.8 to 8% organic binder, 0.1 to 3% oil and fat and 0.03 to 3% **surfactant,** and the balance water.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-292894
(P2004-292894A)
(43)公開日　平成16年10月21日(2004.10.21)

(51)Int.Cl.[7]		F I			テーマコード（参考）
B22F	3/02	B22F	3/02	L	4K018
B22F	1/00	B22F	3/02	M	
C22C	1/04	B22F	1/00	K	
		C22C	1/04	E	

審査請求 未請求　請求項の数 12　OL　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願2003-87140(P2003-87140)
(22)出願日　平成15年3月27日(2003.3.27)

(71)出願人　000006264
三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町１丁目５番１号
(74)代理人　100076679
弁理士　富田　和夫
(74)代理人　100094824
弁理士　鵜井　久太郎
(72)発明者　平沢　寿一
兵庫県三田市テクノパーク１２－６　三菱マテリアル株式会社三田工場内
(72)発明者　加藤　直樹
兵庫県三田市テクノパーク１２－６　三菱マテリアル株式会社三田工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】多孔質焼結体形成用銀粘土

(57)【要約】
【課題】多孔質焼結体を製造するための銀粘土を提供する。
【解決手段】酸化銀粉末または酸化銀含有銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、油脂：０．１～３質量％、界面活性剤：０．０３～３質量％を含有し、残りが水からなる多孔質焼結体形成用銀粘土
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
酸化銀粉末を含むことを特徴とする多孔質焼結体形成用銀粘土。
【請求項２】
酸化銀粉末：７０～９５質量％を含有し、さらに有機系バインダー：０．８～８質量％を含有し、残りが水からなることを特徴とする多孔質焼結体形成用銀粘土。
【請求項３】
酸化銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、界面活性剤：０．０３～３質量％を含有し、残りが水からなることを特徴とする多孔質焼結体形成用銀粘土。
【請求項４】
酸化銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、油脂：０．１～３質量％を含有し、残りが水からなることを特徴とする多孔質焼結体形成用銀粘土。
【請求項５】
酸化銀含有銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、油脂：０．１～３質量％、界面活性剤：０．０３～３質量％を含有し、残りが水からなることを特徴とする多孔質焼結体形成用銀粘土。
【請求項６】
前記酸化銀粉末は、平均粒径：５～２０μｍの酸化銀粉末であることを特徴とする請求項１、２，３，４または５記載の多孔質焼結体形成用銀粘土。
【請求項７】
酸化銀粉末：３０質量％以上（但し、１００質量％を除く）を含有し、残部がＡｇ粉末からなる酸化銀粉末とＡｇ粉末の混合粉末（この酸化銀粉末とＡｇ粉末の混合粉末を、以下、酸化銀含有銀粉末と称する）：７０～９５質量％を含有し、さらに有機系バインダー：０．８～８質量％を含有し、残りが水からなることを特徴とする多孔質焼結体形成用銀粘土。
【請求項８】
酸化銀含有銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、界面活性剤：０．０３～３質量％を含有し、残りが水からなることを特徴とする多孔質焼結体形成用銀粘土。
【請求項９】
酸化銀含有銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、油脂：０．１～３質量％を含有し、残りが水からなることを特徴とする多孔質焼結体形成用銀粘土。
【請求項１０】
酸化銀含有銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、油脂：０．１～３質量％、界面活性剤：０．０３～３質量％を含有し、残りが水からなることを特徴とする多孔質焼結体形成用銀粘土。
【請求項１１】
前記酸化銀含有銀粉末は、平均粒径：５～２０μｍの酸化銀粉末と平均粒径：１～１０μｍの銀粉末の混合粉末であることを特徴とする請求項７、８，９，１０または１１記載の多孔質焼結体形成用銀粘土。
【請求項１２】
請求項１～１１のうちのいずれかの請求項に記載の多孔質焼結体形成用銀粘土の造形体を鋳型に装入した状態で焼結することを特徴とする多孔質焼結体形成用銀粘土の焼結方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
この発明は、密度が極めて低く気孔率の高い軽量なスポンジ状の多孔質焼結体を作製するための多孔質焼結体形成用銀粘土およびその銀粘土の焼結方法に関するものである。

【０００２】
【従来の技術】
銀の宝飾品または美術工芸品は一般に鋳造または鍛造により製造されが、近年、銀粉末を含んだ銀粘土を所定の形状に成形し、焼結して所定の形状を有する銀の宝飾品または美術工芸品を製造する方法が提案されている。この方法によると、銀粘土を通常の粘土細工と同じように自由に造形を行うことができ、造形して得られた造形体は、乾燥したのち、焼結炉を設置した場所に運び、そこで焼結することにより極めて簡単に銀の装飾品または美術工芸品を製造することができる。
【０００３】
前記従来の銀粘土は、純度：９９．９９質量％以上の高純度からなる平均粒径：３～２０μｍの銀粉末：７０～９５質量％、セルローズ系水溶性バインダー：０．８～８質量％、油脂：０．１～３質量％、界面活性剤：０．０３～３質量％を含有し、残りが水からなるものであることは知られている（特許文献１参照）。
【０００４】
この特許文献１に記載の前記従来の銀粘土は、比較的高温で焼結する必要があるために高出力の電気炉を使用して焼結ずる必要があり、高出力の電気炉はある特定の場所に設置されているために銀粘土の造形体を高出力の電気炉の設置場所まで運搬し、そこで焼結しなければならなかった。そのために一般家庭にも設置することができる低出力で小型の電気炉を用いて手軽に銀の装飾品または美術工芸品を製造することのできる低温焼結可能な銀粘土が求められていた。かかる要望に答えるために一層低温で焼結することのできる銀粘土として、平均粒径：０．５～１．５μｍのＡｇ微細粉末：１５～５０質量％を含有し、残部が平均粒径：３～２０μｍのＡｇ粉末からなる混合銀粉末を使用して作製した、
（ａ）混合銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％を含有し、残りが水、
（ｂ）混合銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、界面活性剤：０．０３～３質量％を含有し、残りが水、
（ｃ）混合銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、油脂：０．１～３質量％を含有し、残りが水、または、
（ｄ）混合銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、油脂：０．１～３質量％、界面活性剤：０．０３～３質量％を含有し、残りが水からなる構成を有している低温焼結性に優れた銀粘土が提供されている（特許文献２参照）。
これら従来の銀粘土を造形して造形体を作製し、この造形体を焼結して得られた銀粘土焼結体は可能な限り高密度の焼結体となるように求められており、その焼結体の相対密度は通常８０％以上あった。
【０００５】
【特許文献１】
特開平４－２６７０７号公報
【特許文献２】
特開２００２－２４１８０２号公報
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
近年、衣服または身体に付ける装飾品はますます派手になり、それに伴ってますます大型の装飾品が求められているが、装飾品が大型化するにつれて重量が増大し、特にイヤリングなどの身体に直接付ける装飾品はその重さがネックとなって、その大型化に限界があった。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
そこで、本発明者らは、軽量で大型の装飾品を作製することができる銀粘土を提供すべく研究を行った。その結果、
（イ）酸化銀粉末を混合した銀粘土を作製し、この銀粘土の造形体を焼結すると、温度が

１６０℃以上に上昇した時点で焼結中に酸化銀粉末は反応式：２ＡｇＯ→２Ａｇ＋O_2によって分解し、酸素が発生して極めて多孔質で軽量なスポンジ状の銀粘土焼結体が得られ、この銀粘土焼結体からなる装飾品は一層軽量化することができる、
（ロ）この軽量で多孔質な銀粘土焼結体を作製するための銀粘土に含まれる酸化銀粉末は１００％酸化銀粉末であると最も多孔質な焼結体が得られるが、酸化銀粉末に通常使用されるＡｇ粉末を混合した混合粉末でも良く、混合粉末の場合、酸化銀粉末が３０質量％以上（但し、１００質量％を除く）含有することが好ましい（この酸化銀粉末とＡｇ粉末の混合粉末を、以下、酸化銀含有銀粉末と称する）、
（ハ）前記酸化銀粉末または酸化銀含有銀粉末に含まれる酸化銀粉末の平均粒径は５～２０μｍの粒度を有することが好ましく、この酸化銀粉末と混合する通常のＡｇ粉末の平均粒径は１～１０μｍの粒度を有することが好ましい、
（ニ）前記酸化銀粉末または酸化銀含有銀粉末を使用して多孔質焼結体形成用銀粘土を製造するには、酸化銀粉末または酸化銀含有銀粉末：７０～９５質量％に、有機系バインダー：０．８～８質量％を含有させ、さらに必要に応じて界面活性剤：０．０３～３質量％および油脂：０．１～３質量％のうちの１種または２種を含有し、残りが水からなることが好ましい、という知見を得たのである。

【０００８】

この発明は、かかる知見にもとづいてなされたものであって、
（１）酸化銀粉末を含む多孔質焼結体形成用銀粘土、
（２）酸化銀粉末：７０～９５質量％を含有し、さらに有機系バインダー：０．８～８質量％を含有し、残りが水からなる多孔質焼結体形成用銀粘土、
（３）酸化銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、界面活性剤：０．０３～３質量％を含有し、残りが水からなる多孔質焼結体形成用銀粘土、
（４）酸化銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、油脂：０．１～３質量％を含有し、残りが水からなる多孔質焼結体形成用銀粘土、
（５）酸化銀含有銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、油脂：０．１～３質量％、界面活性剤：０．０３～３質量％を含有し、残りが水からなる多孔質焼結体形成用銀粘土、
（６）前記酸化銀粉末は、平均粒径：５～２０μｍの酸化銀粉末である前記（１）、（２），（３），（４）または（５）記載の多孔質焼結体形成用銀粘土、
（７）酸化銀粉末：３０質量％以上（但し、１００質量％を除く）を含有し、残部がＡｇ粉末からなる酸化銀含有銀粉末：７０～９５質量％を含有し、さらに有機系バインダー：０．８～８質量％を含有し、残りが水からなる多孔質焼結体形成用銀粘土、
（８）酸化銀含有銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、界面活性剤：０．０３～３質量％を含有し、残りが水からなる多孔質焼結体形成用銀粘土、
（９）酸化銀含有銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、油脂：０．１～３質量％を含有し、残りが水からなる多孔質焼結体形成用銀粘土、
（１０）酸化銀含有銀粉末：７０～９５質量％、有機系バインダー：０．８～８質量％、油脂：０．１～３質量％、界面活性剤：０．０３～３質量％を含有し、残りが水からなる多孔質焼結体形成用銀粘土、
（１１）前記酸化銀含有銀粉末は、平均粒径：５～２０μｍの酸化銀粉末と平均粒径：１～１０μｍの銀粉末の混合粉末である前記（７），（８），（９），（１０）または（１１）記載の多孔質焼結体形成用銀粘土、に特徴を有するものである。

【０００９】

酸化銀粉末を含む前記（１）～（６）記載のこの発明の多孔質焼結体形成用銀粘土を造形し焼結すると最も多孔質な銀粘土焼結体が得られるが、酸化銀粉末にＡｇ粉末を混合した酸化銀含有銀粉末を含む前記（７）～（１１）記載のこの発明の多孔質焼結体形成用銀粘土を造形し焼結しても多孔質な銀粘土焼結体が得られる。この場合、酸化銀粉末とＡｇ粉末の混合比率が異なった酸化銀含有銀粉末を使用することにより気孔率の異なった多孔質な銀粘土焼結体が得られ、酸化銀粉末の混合比率が低くなるほど気孔率の小さな銀粘土焼

結体が得られる。この発明の多孔質焼結体形成用銀粘土に含まれる酸化銀粉末または酸化銀含有銀粉末を７０～９５質量％に限定したのは、酸化銀粉末または酸化銀含有銀粉末が７０質量％未満含まれても得られた多孔質銀粘土焼結体の十分な強度が得られないからであり、一方、９５質量％を越えて含有すると、粘土としての十分な造形性が得られなくなるので好ましくないからである。

【００１０】

酸化銀粉末とＡｇ粉末の混合体からなる酸化銀含有銀粉末において酸化銀粉末は３０質量％以上を含有することが好ましい。酸化銀粉末の含有量が３０質量％未満である酸化銀含有銀粉末を含む銀粘土を使用して作製した多孔質焼結体は、界面活性剤を含む銀粘土で作製した多孔質焼結体に比べて気孔率が格別良くなることがないからである。

また、酸化銀粉末を平均粒径：５～２０μｍの限定した理由は、平均粒径：５μｍ未満ではバインダー量が多くなり、造形性が悪化するので好ましくなく、一方、平均粒径：２０μｍを越えると、一粒の酸化銀粉末が分解して発生する酸素量が多くなって形成される空孔の大きさが不均一になるので好ましくないからである。さらに酸化銀含有銀粉末に含まれるＡｇ粉末は平均粒径：１～１０μｍを有することが好ましく、このＡｇ粉末は最も広く市販されているものである。

【００１１】

この発明の多孔質焼結体形成用銀粘土に含まれる酸化銀粉末および酸化銀含有銀粉末の量を７０～９５質量％に限定したのは、７０質量％未満では得られた焼成体の金属光沢を示すに十分な効果が得られず、一方、９５質量％を越えて含有すると粘土としての伸びおよび強度が低下するようになるので好ましくないからである。

【００１２】

この発明の多孔質焼結体形成用銀粘土に含まれる有機系バインダーは、セルロース系バインダー、ポリビニール系バインダー、アクリル系バインダー、ワックス系バインダー、樹脂系バインダー、澱粉、ゼラチン、小麦粉などいかなるバインダーを使用してもよいが、セルロース系バインダー、特に水溶性セルロースが最も好ましい。これらバインダーは、加熱すると速やかにゲル化して造形体の形状保持を容易にするために添加するが、その添加量は０．８質量％未満では効果がなく、一方、８質量％を越えて含有すると、得られた造形体に微細なひび割れが発生し、光沢も減少するので好ましくない。したがって、この発明の多孔質焼結体形成用銀粘土に含まれるバインダーは、０．８～８質量％に定めた。バインダー含有量の一層好ましい範囲は０．８～５質量％である。

【００１３】

前記界面活性剤は必要に応じて添加し、添加する場合の添加量は０．０３～３質量％が好ましい。また、添加する界面活性剤の種類は特に限定されるものではなく、通常の界面活性剤を使用することができる。

【００１４】

前記油脂も必要に応じて添加し、添加する場合の添加量は０．１～３質量％が好ましい。添加する油脂は有機酸（オレイン酸、ステアリン酸、フタル酸、パルミチン酸、セパシン酸、アセチルクエン酸、ヒドロキシ安息香酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、カプロン酸、エナント酸、酪酸、カプリン酸）、有機酸エステル（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ヘキシル基、ジメチル基、ジエチル基、イソプロピル基、イソブチル基を有する有機酸エステル）、高級アルコール（オクタノール、ノナノール、デカノール）、多価アルコール（グリセリン、アラビット、ソルビタン、）、エーテル（ジオクチルエーテル、ジデシルエーテル）などがある。

【００１５】

この発明の多孔質焼結体形成用銀粘土を造形し焼結して多孔質銀粘土焼結体を作製するには、造形して得られた造形体をそのまま焼結することにより多孔質銀粘土焼結体を得ることができるが、この酸化銀粉末を含む銀粘土の造形体を焼結すると、焼結中に流動して型崩れが発生し、所定の形を有する銀粘土焼結体が得られないことがある。したがって、この発明の多孔質焼結体形成用銀粘土の造形体は鋳型のキャビティ内に充填した状態で焼結

すると、キャビティ形状と同じ形状の銀粘土焼結体が得られる。前記鋳型は金型、石膏型、セラミック型、ロスとワックス型などいかなる鋳型を用いても良く、金型が最も量産に適しており、石膏型が最も簡単に製造できるが、この発明の多孔質焼結体形成用銀粘土の造形体は焼結中に酸化銀が還元されて酸素ガスが発生するので、鋳型にガス抜き穴を設けるか、連続気泡を有する多孔質材料からなる鋳型の中に充填した状態で焼結することが一層好ましい。

【００１６】

【発明の実施の形態】

実施例１

平均粒径：１０μｍを有する酸化銀粉末を用意した。さらに、有機系バインダーとしてメチルセルローズ、界面活性剤、油脂としてオリーブ油および水を用意した。表１に示される平均粒径を有する酸化銀粉末に対して、メチルセルローズ、界面活性剤、オリーブ油および水を添加し、表１に示される配合組成を有する本発明多孔質焼結体形成用銀粘土（以下、本発明銀粘土という）１～７および比較多孔質焼結体形成用銀粘土（以下、比較銀粘土という）１～４を作製した。

これら本発明銀粘土１～７および比較銀粘土１～４を金型の縦：３ｍｍ、横：４ｍｍ、長さ：６５ｍｍの寸法を有するキャビティに充填して造形し、得られた造形体を金型に充填した状態のまま３００℃で３０分間焼結することにより縦：３ｍｍ、横：４ｍｍ、長さ：６５ｍｍの寸法を有する試験片焼結体を作製し、得られた試験片焼結体の引張強さおよび密度を測定し、その測定結果を表１に示した。

【００１７】

【表１】

銀粘土		配合組成（質量%）					試験片焼結体	
		酸化銀粉末		メチルセルロース	界面活性剤	オリーブ油	水	引張り強さ（N／mm²）	密度（%）
		平均粒径（μm）							
本発明	1	5	70	0.8	0.03	0.1	残部	60	55
	2	10	75	2.0	0.5	0.5	残部	55	50
	3	13	80	2.5	1.2	0.8	残部	52	47
	4	16	85	3.0	1.8	1.3	残部	49	45
	5	18	90	3.5	2.2	1.8	残部	46	42
	6	20	95	5.0	—	—	残部	40	39
	7	10	88	6.5	—	2.9	残部	53	49
	8	15	83	8.0	3.0	—	残部	50	46
比較	1	5	65*	3.0	1.8	1.3	残部	粘土としての造形性不良	
	2	20	96*	3.0	1.8	1.3	残部	粘土としての造形性不良	
	3	3*	70	2.5	1.2	0.8	残部	粘土としての造形性不良	
	4	25*	95	5.0	—	—	残部	25	35

（*印は、この発明の範囲から外れた値であることを示す）

【００１８】

実施例２

表２に示される平均粒径を有する酸化銀粉末を用意し、さらに表２に示される平均粒径を有するアトマイズＡｇ粉末を用意した。前記酸化銀粉末に前記アトマイズＡｇ粉末を表２に示される割合で配合し混合して酸化銀含有銀粉末Ａ～Ｋを作製した。

【００１９】

【表２】

種別		配合組成（質量%）			
		酸化銀粉末		アトマイズＡｇ粉末	
		平均粒径（μｍ）		平均粒径（μｍ）	
酸化銀含有銀粉末	A	５	３０	１．５	残部
	B	５	４０	８．０	残部
	C	１０	５０	２．５	残部
	D	１０	６０	８．０	残部
	E	１５	７０	３．５	残部
	F	１５	８０	８．０	残部
	G	２０	９０	４．５	残部
	H	２０	２５＊	１０	残部
	I	３＊	３０	１．５	残部
	J	２２＊	２５	１０	残部
	K	－＊	－＊	５	１００

（＊印は、この発明の範囲から外れた値であることを示す）

【００２０】
表２の酸化銀含有銀粉末Ａ～Ｋに実施例１で用意したメチルセルローズ、界面活性剤、油脂としてオリーブ油および水を表３に示される割合で配合し混合して本発明銀粘土８～１４、比較銀粘土５～７および従来銀粘土１を作製し、これら本発明銀粘土８～１４および比較銀粘土を金型の縦：３ｍｍ、横：４ｍｍ、長さ：６５ｍｍの寸法を有するキャビティに充填して造形し、得られた造形体を金型に充填した状態のまま８００℃で３０分間焼結することにより縦：３ｍｍ、横：４ｍｍ、長さ：６５ｍｍの寸法を有する試験片焼結体を作製し、得られた試験片焼結体の引張強さおよび密度を測定し、その測定結果を表３に示した。
【００２１】
【表３】

銀粘土		配合組成（質量%）					試験片焼結体	
		表２の酸化銀含有銀粉末	メチルセルロース	界面活性剤	オリーブ油	水	引張り強さ（N／mm^2）	密度（%）
本発明	8	A：90	0．8	0．03	0．1	残部	38	75
	9	B：80	2．5	1．2	0．8	残部	35	71
	10	C：75	3．0	1．8	1．3	残部	31	64
	11	D：70	3．5	2．2	1．8	残部	30	58
	12	E：60	5．0	—	—	残部	28	53
	13	F：50	6．5	—	2．9	残部	27	45
	14	G：40	5．0	—	—	残部	25	40
比較	5	H：70	3．5	2．2	1．8	残部	38	80
	6	I：70	3．5	2．2	1．8	残部	39	82
	7	J：70	3．5	2．2	1．8	残部	20	40
従来1		K：70	3．5	2．2	1．8	残部	40	85

（＊印は、この発明の範囲から外れた値であることを示す）

【００２２】

実施例１の表１および実施例２の表３に示される結果から、本発明銀粘土１～１４は表３に示される従来銀粘土１に比べていずれも密度が格段に小さいにもかかわらず引張強度の低下が少ないところから、美術工芸品や宝飾品として使用可能な多孔質銀粘土焼結体が得られることが分かる。しかし、この発明の範囲から外れた比較銀粘土１～７は、粘土として造形性が不良であったり、密度が低下しても引張り強さが極端に低下したり、さらには

密度の低下が少ないなどの好ましくない特性が現れることが分かる。

【００２３】

【発明の効果】

上述のように、この発明の銀粘土は、従来銀粘土に比べて一層低密度の多孔質焼結体を製造することができ、より軽量で大型の美術工芸品や宝飾品をつくることができるなど優れた効果を奏するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 井戸 康夫
兵庫県三田市テクノパーク１２－６ 三菱マテリアル株式会社三田工場内

Fターム(参考) 4K018 AA02 AB01 AC01 BA01 BB04 BC16 BD10 DA50 GA04 KA70